

## RUBBER COMPOSITION FOR HOSE

**Publication number:** JP2003041064 (A)

**Publication date:** 2003-02-13

**Inventor(s):** OKAMOTO NAOMI

**Applicant(s):** UBE INDUSTRIES

**Classification:**

- **international:** *F16L11/06; C08K3/00; C08L21/00; F16L11/04; C08K3/00; C08L21/00;* (IPC1-7): C08L21/00; C08K3/00; F16L11/06; C08L9/00; C08L21/00

- **European:**

**Application number:** JP20010229095 20010730

**Priority number(s):** JP20010229095 20010730

### Abstract of JP 2003041064 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a rubber composition having excellent extrusion processability and durability, and suitable for the inner tube of a rubber hose. **SOLUTION:** This rubber composition is obtained by compounding (a) 1-30 pts.wt. syndiotactic 1,2-polybutadiene (SPB) having 0.1-4 reduced viscosity, and (b) 30-70 pts.wt. inorganic filler with 100 pts.wt. vulcanizable rubber, and can provide a rubber having 55-80 hardness measured by type A of JIS K6253.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

XP-002539782

C:\EPOPROGS\SEA\.\.\.\epodata\sea\eplog\internal.log

WPI / Thomson

AN - 2003-792462 [75]  
 AP - JP20010229095 20010730  
 CPY - UBEI  
 DC - A12 A88  
 - Q67  
 DCR - [1] 129411 DIS  
 DW - 200375  
 IN - OKAMOTO N  
 LNKKA- 2003-218535; 2003-635160  
 MC - A04-B02 A11-B07 A12-S08  
 PA - (UBEI ) UBE IND LTD  
 PN - JP2003041064 A 20030213 DW200375  
 PR - JP20010229095 20010730  
 XIC - C08K-003/00; C08L-021/00; F16L-011/04; F16L-011/06  
 AB - NOVELTY :

A rubber composition comprises 1-30 wt.pts of syndiotactic 1,2-polybutadiene (SPB) of reduced viscosity of 0.1- 4, and 30-70 wt.pts of inorganic reinforcing agents, with respect to 100 wt.pts of rubber which can be vulcanized. The composition has hardness of 55-80 measured by JIS K623.

- USE :

For hoses, footwear, conduction belt, belt for conveyance, rubber covered roll, packing, vibration-proof rubber, and shoes, especially sports shoes.

- ADVANTAGE :

The inner pipe of the rubber hose formed by extruding the composition, has excellent workability or durability.

- POLYMERS :

Preferred Properties: 1,2-coupling content by  $^{13}\text{C}$ -NMR (carbon nuclear magnetic resonance) of SPB is 70% or more and syndiotacticity during 1,2 coupling is 90% or more. The melting point of SPB is 110[deg]C or more.

- INORGANIC CHEMISTRY :

Preferred Agent: The inorganic reinforcing agent is carbon black.

- EXAMPLE :

Syndiotactic 1,2-polybutadiene (SPB) having favorable bend-proof property index, reduced viscosity of 1.2, melting point of 150[deg]C, syndiotacticity during 1,2 coupling of 100%, 1,2-coupling content by  $^{13}\text{C}$ -NMR (carbon nuclear magnetic resonance) of 85%, was prepared. RSS 1 natural rubber blend material having favorable viscosity index (in wt.pts) (50), BR150 high cis polybutadiene (50) having favorable die-swell index, SPB (10), diamond black E (50), aroma oil (10), zinc oxide (3), stearic acid (2), dihydroquinoline compound (1.5), 2-benzothiazylsulfenamide (1) and sulfur (1.5), were mixed with an open roll. Subsequently, press cure of the resulting mixture was performed at 150[deg]C for 30 minutes and a vulcanized product was obtained. The product had blend material viscosity index of 94, die-swell index of 94, hardness of 60, impact resilience index of 110 and blend-proof property index of 137.

ICAI- C08K3/00; C08L21/00; F16L11/06

ICCI- C08K3/00; C08L21/00; F16L11/04

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-41064

(P2003-41064A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコ-ト\*(参考)

C 0 8 L 21/00

C 0 8 L 21/00

3 H 1 1 1

C 0 8 K 3/00

C 0 8 K 3/00

4 J 0 0 2

F 1 6 L 11/06

F 1 6 L 11/06

// (C 0 8 L 21/00

C 0 8 L 9:00

9:00)

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全4頁)

(21) 出願番号

特願2001-229095(P2001-229095)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(22) 出願日

平成13年7月30日 (2001.7.30)

(72) 発明者 岡本 尚美

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
産株式会社千葉石油化学工場内

Fターム(参考) 3H111 AA02 BA12 BA32 BA34 CB02

DB19

4J002 AC011 AC031 AC032 AC061

AC071 AC081 AC091 BB151

BB181 BB241 DA036 DE236

DJ006 FD016 FD030 FD140

FD150 GC00

(54) 【発明の名称】 ホース用ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 押出し加工性や耐久性に優れるゴムホースの内管に好適なゴム組成物を提供する。

【解決手段】 加硫可能なゴム100重量部に対して、  
(a) 還元粘度が0.1~4のシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン(SPB)が1~30重量部と、(b) 無機補強剤が30~70重量部とが配合されたゴム組成物であって、JIS K6253のタイプAで測定した硬度が55~80であることを特徴とするゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】加硫可能なゴム100重量部に対して、(a)還元粘度が0.1~4のシンジオタクチックー1, 2-ポリブタジエン(SPB)が1~30重量部と、(b)無機補強剤が30~70重量部とが配合されたゴム組成物であって、JIS K6253のタイプAで測定した硬度が55~80であることを特徴とするホース用ゴム組成物。

【請求項2】(a)のSPBの<sup>13</sup>C-NMRによる1, 2結合含量が70%以上で且つ1, 2結合中のシンジオタクシティーが90%以上であることを特徴とする請求項1に記載のホース用ゴム組成物。

【請求項3】(a)のSPBの融点が110°C以上であることを特徴とする請求項1~2に記載のホース用ゴム組成物。

【請求項4】(b)の無機補強剤がカーボンブラックであることを特徴とする請求項1~3に記載のホース用ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、押出し加工性や耐久性に優れるゴムホースの内管に好適なゴム組成物に関するものであり、ホースのカバーゴムや伝導ベルト、運搬用ベルト、ゴムロール、ゴムクローラ、ゴムブッシュ、パッキン、防振ゴム等の工業用品及び紳士靴、婦人靴、スポーツシューズ等の履物にも用いる事ができる。

【0002】

【従来の技術】一般にゴムホースは、補強層を鉄んでカバーゴムと内管とに分けられ、通常のホースは内管を押し出し、その上に繊維またはスチールワイヤーを巻いて補し、さらにその上にカバーゴムを付けてから加硫して製造される。従って、内管は未加硫物では押出し加工性(粘度・スウェル)、加硫物に於いては移動する物体・媒体に対する抵抗性(硬度・高強度・耐溶媒性)や耐屈曲性・耐振動性等が要求される。そこで、カーボンブラックなどの無機補強剤や短纖維による改良(特開平9-118789)等が試みられている。配合物のスウェルを小さくし硬度や強度を高くするため、カーボンブラック等の無機補強剤を増量すると、配合物の粘度が上昇したり、耐屈曲性や反撓弾性(耐振動性)を低下させてしまう欠点があり、短纖維による方法は分散性や異方性があるため作業が煩雑になる等の問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記の従来技術の問題点を解決し、押出し加工性や耐久性に優れるゴムホースの内管に好適なゴム組成物を提供する。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、加硫可能なゴム100重量部に対して、(a)還元粘度が0.1~4のシンジオタクチックー1, 2-ポリブタジエン(SPB)

B)が1~30重量部と、(b)無機補強剤が30~70重量部とが配合されたゴム組成物であって、JIS K6253のタイプAで測定した硬度が55~80であることを特徴とするホース用ゴム組成物に関する。

【0005】また、本発明は、(a)のSPBの<sup>13</sup>C-NMRによる1, 2結合含量が70%以上で且つ1, 2結合中のシンジオタクシティーが90%以上あることを特徴とする上記のホース用ゴム組成物に関する。

【0006】また、本発明は、(a)のSPBの融点が110°C以上であることを特徴とする上記のホース用ゴム組成物に関する。

【0007】また、本発明は、(b)の無機補強剤がカーボンブラックであることを特徴とする上記のホース用ゴム組成物に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の加硫可能なゴムとしては、エチレンプロピレンジエンゴム(EPDPM)、ニトリルゴム(NBR)、ブチルゴム(IIR)、クロロプロレンゴム(CR)、天然ゴム(NR)、ポリイソプレン、ハイシスピリブタジエンゴム、ローシスピリブタジエンゴム(BR)、スチレン-ブタジエンゴム、ブチルゴム、塩素化ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム等を挙げることができる。これらの中でも天然ゴムが好ましい。又、これらゴムの誘導体、例えば錫化合物で変性されたポリブタジエンゴムやこれらのゴムをエボキシ変性したものや、シラン変性、或いはマレイン化したものも用いられる。これらのゴムは単独でも、二種以上組合せて用いても良い。

【0009】本発明の(a)還元粘度が0.1~4のシンジオタクチックー1, 2-ポリブタジエン(SPB)は、融点が110°C以上のものが好ましい。より好ましくは110~200°C、特に好ましくは130~160°Cのものを用いることができる。また本発明のSPBは、<sup>13</sup>C-NMRによる1, 2結合含量が70%以上で且つ1, 2結合中のシンジオタクシティーが90%以上であることが好ましい。

【0010】本発明のSPBは、例えば、特開平9~20811号公報に記載されている懸濁重合法によって製造できる。すなわち、ブタジエンの存在下、コバルト化合物、第I~III族の有機金属化合物または水素化金属化合物、並びにケトン、カルボン酸エステル、ニトリル、スルホキシド、アミド及び磷酸エステルからなる群から選ばれた化合物を接触させて得られた熟成液(A成分)、並びに、二硫化炭素、イソチオシアノ酸フェニル及びキサントゲン酸化合物からなる群から選ばれた化合物(B成分)からなる触媒を用いて製造できる。融点は、ケトン、カルボン酸エステル、ニトリル、スルホキシド、アミド及び磷酸エステルからなる群から選ばれた化合物によって調節することができる。また、可溶性コバルト-有機アルミニウム化合物-二硫化炭素-融点調

節剤からなる触媒系からなる溶液重合法を用いてよい。

【0011】本発明の(b)無機補強剤としては、各種のカーボンブラック、ホワイトカーボン、活性化炭酸カルシウム、超微粒子珪酸マグネシウム等などが挙げられる。特に好ましくは、粒子径が90nm以下、ジブチルフタレート(DBP)吸油量が70ml/100g以上のカーボンブラックで、例えば、FEF, FF, GPF, SAF, ISAF, SRF, HAF等が挙げられる。

【0012】本発明のゴム組成物の配合割合は、加硫可能なゴム100重量部に対して、(a)還元粘度が0.1~4のシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエン(SPB)が1~30重量部、好ましくは、3~25重量部と、(b)無機補強剤が30~70重量部、好ましくは、35~65重量部である。

【0013】本発明のゴム組成物は、前記各成分を通常行われているバンパリー、オープンロール、ニーダー、二軸混練り機などを用いて混練りすることで得られる。

【0014】本発明のゴム組成物には、必要に応じて、加硫剤、加硫助剤、老化防止剤、充填剤、プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸など、通常ゴム業界で用いられる配合剤を混練してもよい。

【0015】加硫剤としては、公知の加硫剤、例えば硫黄、有機過酸化物、樹脂加硫剤、酸化マグネシウムなどの金属酸化物などが用いられる。

【0016】加硫助剤としては、公知の加硫助剤、例えばアルデヒド類、アンモニア類、アミン類、グアニジン類、チオウレア類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカーバメイト類、キサンテート類などが用いられる。

【0017】老化防止剤としては、アミン・ケトン系、イミダゾール系、アミン系、フェノール系、硫黄系及び燐系などが挙げられる。

【0018】充填剤としては、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、クレー、リサージュ、珪藻土等の無機充填剤、再生ゴム、粉末ゴム等の有機充填剤が挙げられる。

【0019】プロセスオイルは、アロマティック系、ナフテン系、パラフィン系のいずれを用いてよい。

【0020】また、本発明のゴム組成物は、JIS K 6253のタイプAで測定した硬度が55~80であり、55~70であることが特に好ましい。

【0021】

【実施例】SPBの1, 2結合含量及びシンジオタクシティーは、<sup>13</sup>C-NMRによって測定した。

【0022】還元粘度は、SPB 0.2gをo-ジクロロベンゼン100ccに溶解し、135°Cの温度でウベローデ粘度計にて測定した。

【0023】ホース用ゴム組成物の特性は次のように評

価した。

【0024】配合物粘度指数及びダイスウェル指数は、MPT(モンサント社製加工性試験機)により温度100°C、ダイ(D=2mm, L/D=16)、150/Secの条件で押出した時の粘度と押し出し物のダイスウェルを測定し、比較例1を100として指数表示した指数が小さいほど良好である。

【0025】硬度は、JIS-K-6253に規定されている測定法に従ってデュロメーター式で測定した。

【0026】反撲弾性指数は、JIS-K-6255に規定されている測定法に従って測定し、比較例1を100として指数表示した。指数が大きいほど良好である。

【0027】耐屈曲性指数：JIS-K-6260に従い、2mmの傷が15mmの長さに達した回数を測定し、比較例1を100として指数表示した。指数が大きいほど良好である。

【0028】(参考例1) SPB-1の製造

(熟成液の調製) 窒素置換した400mLオートクレーブ熟成槽にブタジエン150g(2.8モル)を注入する。コバルトオクトエトを0.6ミリモルおよびトリエチルアルミニウム1.8ミリモルを添加して室温で5時間攪拌した。(重合) 窒素置換した1.5Lのオートクレーブにイオン交換水600mL、ポリビニルアルコール2g、塩化メチレン120mL及びアセトン0.477モルを添加して、攪拌しながら10°Cに温度設定した。前記で調製した熟成液をオートクレーブ中に添加して10°Cで10分間分散させた後、二硫化炭素0.8ミリモルを添加して重合を開始した。30°Cで60分間重合した。重合後、未反応モノマーを開放し、老化防止剤を添加し、ポリビニルアルコールを水洗浄し、ペーパーフィルターで汎過後、乾燥してSPBを得た。SPBの収量は130gであり、SPBの融点は150°Cであった。還元粘度は、1.2であった。

<sup>13</sup>C-NMRによる1, 2結合含量は、85%、1.2結合中のシンジオタクシティーは100%であった。

【0029】(参考例2) アセトンを0.6モル添加した以外は、参考例2と同様にした。SPBの収量は120gであり、SPBの融点は130°Cであった。還元粘度は、1.3であった。<sup>13</sup>C-NMRによる1, 2結合含量は、82%、1.2結合中のシンジオタクシティーは100%であった。

【0030】(実施例1~5)(比較例1~2)

参考例1及び2のSPBを用い、表1に示す配合処方に従って、1.7Lの試験用バンパリー・ミキサーを使用し天然ゴムとカーボンブラック等を混練してから加硫剤をオープンロールで混合した。

【0031】次いで、温度150°Cで30分間プレス加硫し、得られた加硫試験片により物性を評価した。

【0032】

【表1】

## (4) 開2003-41064 (P2003-41064A)

	実施例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
NR(*1)	50	50	50	50	50	50	50	50
BR150(*2)	50	50			50	50	50	
SBR1500(*3)			50	50				50
SPB(150)(*4)	10		10		5	20		
SPB(130)(*5)		10		10				
PEF(C/B)(*6)	50	50	50	50	50	50	60	60
配合物粘度指数	94	95	93	94	92	102	100	101
ダイスウェル寸数	94	90	93	88	96	85	100	98
硬度	60	61	60	61	58	66	60	60
反撓弾性指数	110	108	105	103	106	102	100	95
耐屈曲性指数	137	120	145	126	110	105	100	118

(\*1)NR(RSS #1)

配合物粘度指数指數小ほど良好

(\*2)BR150宇部興産(株)社製 高シスピリブタジエ タイスウェル指數 指數小ほど良好

(\*3)SBR1500(JSR社製 乳化重合SBR) 反撓弾性指數 指數大ほど良好

(\*4)参考例1のSPB 耐屈曲性指數 指數大ほど良好

(\*5)参考例2のSPB

(\*6)三菱化学社製ダイヤブラックE

\*その他配合剤

アロマオイル 10

ZnO 3

ステアリン酸 2

老防224 1.5 ,2-ジ'ヒドロキノリンの重合物

促進剤MSA 1 β-ヘンツチアジルスルフェンアミド

イオウ 1.5

150°C×30minプレス加硫

【0033】ホース用組成物は、ダイスウェルや耐屈曲性等が改善され、押出し加工性と耐久性が高度にバランスしている。

【0034】比較例のSPBを含まない組成物においては、ダイスウェルや反撓弾性等が劣っていた。

【0035】

【発明の効果】本発明において、押出し加工性や耐久性に優れるゴムホースの内管に好適なゴム組成物を提供される。